

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-069631

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl.

H05K 3/06
G09D 4/00
G03F 7/027
G03F 7/028

(21)Application number : 04-245476

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 20.08.1992

(72)Inventor : HIUGA ATSUYOSHI

(54) MANUFACTURE OF PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a small-diameter throughhole type printed wiring board excellent in protection of the throughhole edge portion, by using a photoresist film employing a photosensitive agent of a specific composition.

CONSTITUTION: Layers of a photosensitive agent composition are provided on both surfaces of a metal-clad insulating board having a throughhole, and after burying the layers in the throughhole edge portion, exposure is carried out from both surfaces through a mask to optically set the layers of the photosensitive agent composition. As the photosensitive agent composition, a composition is used which comprises (a) a polymer containing a carboxyl group, (b) an ethylene unsaturated compound, (c) at least one of N, N'-tetraalkyl-4, 4'-diaminobenzophenone compound or thioxanthone compound, and (d) an N-aryl- α -(amino acid compound, and in which the amount of (c) used is 0.01 to 0.5 parts by weight based on 100 parts by weight of the total amount of (a) and (b), and the amount of (d) used is 0.1 to 1 part by weight based on 100 parts by weight of the total amount of (a) and (b).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3272045

[Date of registration] 25.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-69631

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/06	H	6921-4E		
	E	6921-4E		
C 0 9 D 4/00	P D V	7921-4 J		
G 0 3 F 7/027				
7/028				

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-245476

(22)出願日 平成4年(1992)8月20日

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72)発明者 日 向 淳 悦

大阪府枚方市香里ヶ丘8丁目12の2

(54)【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に適した感光剤組成物及びそれを用いたフォトリソグラフィフィルムを使用してプリント配線板を製造する。

【構成】 スルーホールをもつ金属被覆絶縁基板の両面に、感光剤組成物の層を設け、該層をスルーホールエッジ部に埋め込ませた後、両面からパターンマスクを介して露光を行って、感光剤組成物の層を光硬化させるプリント配線板の製法において、感光剤組成物として、

(a) カルボキシル基含有ポリマー

(b) エチレン性不飽和化合物

(c) N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物又はチオキサントン系化合物の少なくとも一種

(d) N-アリール- α -アミノ酸系化合物を含んでなる組成物を用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルーホールをもつ金属被覆絶縁基板の両面に、感光剤組成物の層を設け、該層をスルーホールエッジ部に埋め込ませた後、両面からパターンマスクを介して露光を行って、感光剤組成物の層を光硬化させるプリント配線板の製法において、感光剤組成物として、

(a) カルボキシル基含有ポリマー

(b) エチレン性不飽和化合物

(c) N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物又はチオキサントン系化合物の少なくとも一種

(d) N-アリール- α -アミノ酸系化合物を含んでなり、かつ(c)の使用量が(a)と(b)の総量100重量部に対し0.01~0.5重量部、(d)の使用量が(a)と(b)の総量100重量部に対し0.1~1重量部である組成物を用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項2】 N-アリール- α -アミノ酸系化合物としてN-フェニルグリシンを用いることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物の使用量が、(a)と(b)との総量100重量部に対して、0.01~0.1重量部であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 チオキサントン系化合物の使用量が(a)と(b)との総量100重量部に対して、0.05~0.5重量部であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 (d)の使用量が、(a)と(b)との総量100重量部に対して0.1~1重量部であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプリント配線板の製造に関する。更に詳しくは小径スルーホールを有するプリント配線板の製造に適したフォトレジストフィルム用の感光剤組成物及び該フィルムのラミネート方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小形化、軽量化、薄層化、多機能化にともない、プリント配線板も配線パターンの微細化、高密度化、高集積化が進んでいる。プリント配線板の高密度化において、特に基板のサイズの縮小化はめざましく、基板のデザインを主に2つの方法で実現している。ひとつは、導体の線間、線幅を狭くし配線密度を上げる方法、もうひとつはスルーホールにおける導通穴を微小化し配線のためのスペースを広げる方法である。ドライフィルムフォトレジストを用いた場合、導通穴はテンティング法、パターンメッキ法、フルアディティブ法、セミアディティブ法、パートリアディティブ

法等種々の方法で作成されるが、作業性及び短納期化の点からテンティング法が有利であり、実際に広く行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、導通穴を微小化したスルーホール（小径スルーホール）を有する配線板を従来のテンティング法により製造することは次第に困難となった。即ち、従来のスルーホールに比べ著しく微小化された（具体的には直径0.3~0.5mm以下、ランド幅100 μ m以下、好ましくは50 μ m以下）小径スルーホールを有する配線板のパターンを作成するにおいて、ドリルの位置精度、基板の寸法変化、フォツールの寸法変化等の種々の原因により、マスク上のランドと基板のスルーホール部の相対的な位置ずれが生じ、そのずれ幅がランド幅より大きくなってしまいうためにスルーホールの周囲の一部にランドの無い部分が生じその部分で従来のテンティング法ではレジストパターンが欠落してしまう結果、小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みによる不良が多発し著しく歩留まりを低下させてしまうのである。

【0004】そこでかかる欠点を補うべく、フォトレジストフィルムのラミネーション前にインクをスルーホールに充填する穴埋めインク法が開発された。しかしかかる穴埋めインク法はインク充填作業の管理が困難であり、特に小径スルーホールへインクが入りにくい工程が煩雑になる欠点を有している。更に、近時、フォトレジストフィルム用の感光剤の組成を改善して、スルーホールエッジ部に感光剤を埋め込ませ、その後露光を行う方式が提案されている（特開平3-236956号公報）が、該方法で示される感光剤組成物の構成では紫外線に対する感度が低く、従って露光量を大きくする必要があり、プリント配線板の生産効率を低下させる原因となっている。従って、小径スルーホールを有するプリント配線板を製造するにあたり、ランドレススルーホールの存在する基板であってもエッチング工程で小径スルーホール内へのエッチング液のしみ込みを防ぎスルーホールエッジ部の高い信頼性を得るとともに生産性及び経済性が向上する新たな製造方法が当業者間で強く望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】しかるに本発明者はかかる課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、スルーホールをもつ金属被覆絶縁基板の両面に、感光剤組成物の層を設け、該層をスルーホールエッジ部に埋め込ませた後、両面からパターンマスクを介して露光を行って、感光剤組成物の層を光硬化させるプリント配線板の製法において、感光剤組成物として、

(a) カルボキシル基含有ポリマー

(b) エチレン性不飽和化合物

(c) N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノ

ベンゾフェノン系化合物又はチオキサントン系化合物の少なくとも一種

(d) N-アリール- α -アミノ酸系化合物を含んでなる組成物を用いる場合その目的に合致することを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】本発明においては、小径スルーホールが存在する基板において、内周縁の内側にフォトレジスト樹脂成分が埋め込まれスルーホールエッジ部が厚くカバーされることによりスルーホールエッジ部保護性が著しく向上され、例えば位置ずれによりランドが形成されなかった部分においてもエッチング液の滲み込みを完全に防ぐことが可能となり、小径スルーホール型プリント配線板が極めて高い生産性で製造できるのである。以下、本発明について詳述する。

【0007】本発明において使用され得る感光剤組成物は普通、積層構造のフォトレジストフィルムとして用いられる。該フィルムは、支持体フィルム、感光剤組成物層及び保護フィルムを順次積層したものである。本発明に用いられる支持体フィルムは、感光剤組成物層を形成する際の耐熱性及び耐溶剤性を有するものである。前記支持体フィルムの具体例としては、例えばポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、アルミニウム箔などが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。なお、前記支持体フィルムの厚さは、該フィルムの材質によって異なるので一概には決定することができず、通常該フィルムの機械的強度などに応じて適宜調整されるが通常は3~50 μ m程度である。

【0008】本発明においては感光剤組成物として、

(a) カルボキシル基含有ポリマー

(b) エチレン性不飽和化合物

(c) N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物又はチオキサントン系化合物の少なくとも一種

(d) N-アリール- α -アミノ酸系化合物

を含んでなる組成物を用いることが特徴である。

【0009】カルボキシル基含有ポリマー(a)としては、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、これにエチレン性不飽和カルボン酸、さらには必要に応じ他の共重合可能なモノマーを共重合したアクリル系共重合体が好適に用いられる。この場合の各成分の含有量は(メタ)アクリル酸エステル成分が85~70重量%、エチレン性不飽和カルボン酸成分が15~30重量%、他の共重合可能なモノマー成分が0~15重量%とすることが多い。

【0010】ここで(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレー

ト、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが例示される。

【0011】エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸が好適に用いられ、そのほか、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、あるいはそれらの無水物やハーフエステルも用いることができる。これらの中では、アクリル酸とメタクリル酸が特に好ましい。他の共重合可能なモノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテルなどが例示される。

【0012】エチレン性不飽和化合物(b)としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサメチルジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレートなどの多官能モノマーがあげられる。

【0013】これらの多官能モノマーと共に単官能モノマーを適量併用することもでき、そのような単官能モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロ

キシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアジドホスフェート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどがあげられる。

【0014】上記エチレン性不飽和化合物(b)の配合割合は、カルボキシル基含有ポリマー(a)及びエチレン性不飽和化合物(b)の合計量100重量部に対して5~90重量部、特に20~80重量部の範囲から選ぶことが望ましい。エチレン性不飽和化合物(b)の過少は、硬化不良、可塑性の低下、現像速度の遅延を招き、エチレン性不飽和化合物(b)の過多は、粘着性の増大、コールドフロー、硬化レジストの剥離速度低下が招く。化合物(c)としてはN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物(c1)またはチオキサントン系化合物(c2)が用いられる。これらは光重合開始剤の一種でもある。なお前者のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物(c1)の別称は4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノンである。

【0015】ここでN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン系化合物(c1)の具体例としては、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(つまりミヒラーズケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノンなどがあげられ、チオキサントン系化合物(c2)の具体例としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-プロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどがあげられる。これらは、2種以上を併用することもできる。

【0016】上記の化合物(c)の配合割合は、カルボキシル基含有ポリマー(a)とエチレン性不飽和化合物(b)との合計量100重量部に対して0.01~0.5重量部に設定され、0.5重量部を越える場合には、露光、現像後のエッジの姿が悪くなったり、レジストプロファイルが台形となったりする傾向があり、一方0.01重量部未満の場合には、感度が低下する上、レジストプロファイルが逆台形となりがちである。(c1)の特に好ましい配合量は0.01~0.1重量部であり、(c2)の特に好ましい配合量は0.05~0.5重量部である。

【0017】更に本発明においては(d)N-アリアル- α -アミノ酸系化合物の併用が必須である。該(d)成分の存在により紫外線に対する感度が著しく向上し、

(c)成分及び(d)成分の共存による本発明の顕著な効果である、紫外線の透過率を高度に維持しながら、かつ紫外線に対する感度も上昇させるという機能が発揮され、小径スルーホールをもつ基板の製造が生産性良く可能となるのである。(d)成分の好ましい化合物としてはN-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-フェニルグリシン、N-(n-プロピル)-N-フェニルグリシン、N-(n-ブチル)-N-フェニルグリシン、N-(2-メトキシエチル)-N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルアラニン、N-エチル-N-フェニルアラニン、N-(n-プロピル)-N-フェニルアラニン、N-(n-ブチル)-N-フェニルアラニン、N-メチル-N-フェニルバリン、N-メチル-N-フェニルロイシン、N-メチル-N-(p-トリル)グリシン、N-エチル-N-(p-トリル)グリシン、N-(n-プロピル)-N-(p-トリル)グリシン、N-(n-ブチル)-N-(p-トリル)グリシン、N-メチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(n-プロピル)-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-メチル-N-(p-プロモフェニル)グリシン、N-エチル-N-(p-プロモフェニル)グリシン、N-(n-ブチル)-N-(p-プロモフェニル)グリシン、N, N'-ジフェニルグリシン、N-メチル-N-(p-ヨードフェニル)グリシン、N-(p-プロモフェニル)グリシン、N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(o-クロロフェニル)グリシン等がある。

【0018】(d)成分は(a)と(b)との合計量100重量部に対して0.1~1重量部の範囲で用いられる。(d)成分が0.1重量部以下ではレジストの紫外線に対する感度が低下してプリント配線板の生産効率を低下させる要因となり、一方1重量部以上では感光剤液の貯蔵安定性が劣り実用性に乏しい。

【0019】上記の成分からなる本発明の感光剤組成物には、上記の化合物(c)、(d)以外の光開始剤又は光開始剤系化合物、例えばベンゾフェノン、ベンジルメチルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、ベンジルジフェニルジスルフィド、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、ナフトキノン、ピバロインエチルエーテル、ベンジルケタール、1, 1-ジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-

4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)-4, 5-(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体等、ロイコクリスタルバイオレット、トリプロモフェニルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、フクシン、オーラミン塩基、クリスタルバイオレット、ピクトリアピュアブルー、マラカイトグリーン、メチルオレンジ等を配合する。

【0020】そのほか、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、フェノチアジン、t-ブチルカテコール等の熱重合抑制剤、ジアゾール化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物、チアゾール化合物、チオール化合物、イミダゾール化合物、テオフィリン、ニトロベンゼン系酸性化合物等の密着性付与剤、可塑剤、有機ハロゲン化合物などを配合することもできる。

【0021】前記感光剤組成物層の厚さは、あまりにも小さい場合には塗工、乾燥する際に、被膜が不均一になったり、ピンホールが生じやすくなり、またあまりにも大きい場合には、露光感度が低下し、現像速度が遅くなるため、通常5~300 μ m、なかんづく10~50 μ mであることが好ましい。

【0022】本発明に用いられる保護フィルムは、フォトレジストフィルムをロール状にして用いる場合に、粘着性を有する感光剤組成物層が支持体フィルムに転着したり、感光剤組成物層に壁などが付着するのを防止する目的で感光剤組成物層に積層して用いられる。かかる保護フィルムとしては、例えばポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、テフロンフィルムなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。なお、該保護フィルムの厚さについてはとくに限定はなく、通常10~50 μ m、なかんづく30~40 μ mであればよい。

【0023】本発明のフォトレジストフィルムの製造法としては、例えば支持体フィルムに感光剤組成物層を順次設け、さらにその上に保護フィルムを積層する方法があげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。かかるフォトレジストフィルムをプリント基板の両面にラミネートし、ついで露光、現像、エッチングの工程にかけることによってプリント配線板を製造する。

【0024】本発明のフォトレジストフィルムのラミネート方法としては、まず保護フィルムを剥離後ホットロールラミネーターを用いて感光剤組成物層をプリント基板の両側ヘラミネートする。使用されるホットロールラミネーターは、一般的に、上下一対の加熱ロールが、上段加熱ロールの両端に1個ずつ設けたエアシリンダーにより加圧されるようになっており、加熱ロールを所定の速度で回転させることにより、基板の両面に光硬化性樹脂積層体を積層することができる。ラミネートの圧力はエアシリンダーのエア圧力により調整される。ラミネ

ートは一段階で加熱しても差し支えないが、二段階加熱(二段目を一段目より高温とする)をしたり、又、基板を予め水に湿らせたスポンジロールを通過させる等しておくことによって、一層スルーホールの断線率が低下する。

【0025】かかるラミネート条件としては、圧力0.3~50kg/cm²、好ましくは1~10kg/cm²、ラミネート速度0.1~10m/min、好ましくは0.5~5m/min、ロール温度が70~200℃が適当である。ロール温度が低すぎるとスルーホール内への感光剤組成物の埋め込みが不十分となり、又ロール温度が高すぎるとスルーホールの孔を覆う感光剤組成物層の厚みが不均一となり、一部に厚みの薄い部分が生じ、十分な膜強度を有しないためスルーホール内へのエッチング液の滲み込みを完全に防ぐことができなくなる。

【0026】かかるスルーホール内への感光剤組成物の埋め込み深さは、スルーホール内への埋め込み指数(L)=スルーホールエッジからの埋め込み深さ(μ m)/金属被覆絶縁基板の金属導体層厚(μ m))で示されるLが0.3~1.5、好ましくは0.5~1.2が適当であり、0.3未満の場合はスルーホール内へのエッチング液滲み込みによる不良が多発し、1.5を越える場合はレジストの剥離時間が長くなり生産性が低下する。前記金属被覆絶縁基板としては、例えば銅板、鉄板、アルミニウム板、ステンレス鋼板などをはじめ、電気絶縁性を有する無機または有機基板の表面に銅箔やアルミニウム箔などを積層したものなどが挙げられる。かかる方法によりラミネートが終了した後両面にパターンマスクを密着させ、パターンマスクを通して両面から紫外線などの活性光で露光する。

【0027】露光された基板上のフォトレジストフィルムに現像液を噴霧または浸漬してフォトレジスト層を現像することにより画像が形成される。現像液としては、例えば炭酸ソーダ、苛性ソーダなどのアルカリ水溶液や1, 1, 1-トリクロロエタンなどがあげられ、更にトリエタノールアミン、ブチルセロソルブなどの有機溶剤を添加することができる。

【0028】現像されたフォトレジストフィルムは、塩化第二鉄、塩化第二銅、過酸化水素-硫酸、アルカリ性アンモニアなどのエッチング液で露呈した金属板や金属箔部分を除去し、ついで苛性ソーダ、苛性カリなどのアルカリ水溶液や塩化メチレンなどでレジストを除去する。

【0029】

【作 用】本発明は、感光剤組成物中に特定のベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物とN-アリアルール α -アミノ酸系化合物を含有させることによって、スルーホール部が存在する基板において、該スルーホール内周縁の内側にフォトレジスト樹脂が埋め込まれ

てスルーホールエッジ部保護性を著しく向上させ非常に高い信頼性でパターンを作成できる。

【0030】

【実施例】以下、実例を挙げて本発明を更に詳述する。
尚、ことわりのない限り「%」及び「部」は重量基準で

(a) メタクリル酸／メタクリル酸n-ブチル／アクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸（重量比が55／5／15／25）の組成を有し重量平均分子量が70,000の共重合体の40%メチルエチルケトン／イソプロピルアルコール（重量比が50／50）溶液 150部（固形分60部）

(b) トリメチロールプロパントリアクリレート 12部

NKエステルBPE-200（新中村化学工業社製のエチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキシド4モル付加）

20部

フェノキシポリエチレングリコールアクリレート 8部

（その他成分）

ベンゾフェノン	5部
トリブロモメチルフェニルスルホン	0.6部
ロイコクリスタルバイオレット	0.8部
P-メトキシフェノール	0.1部
P-ジメチルアミノ安息香酸エチル	3.0部
マラカイトグリーン	0.1部
メチルエチルケトン	25部

【0031】この溶液224.6部〔(a)成分60部、(b)成分40部〕に表1に示す(c)、(d)成分を添加して感光剤液とした。厚み25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に上記組成よりなる溶液を乾燥後の厚みが50 μ mとなるように塗工し、90℃の乾燥機中で10分間溶剤を揮散させた。ついで得られたフォトレジスト層の上に35 μ mのポリエチレンフィルムを重ね合わせてフォトレジストフィルムを得た。

【0032】かかるフォトレジストフィルムからポリエチレンフィルムを剥離し、感光剤組成物層を銅張り積層板にホットロールラミネータ（VAII-700、大成ラミネーター（株）社製）により130℃でラミネートした。この時の処理条件は内径が40mmのエアシリンダーを用い加圧し、エアシリンダーにかけたエア圧力は5kg/cm²ゲージとし、ラミネート速度は0.5m/minとした。また、ここで用いた銅張り積層板は厚さ1.6mmでありガラス繊維エポキシ基材の両面に35 μ mの銅箔を張り合わせ、巾200mm、長さ250mmの基板中に直径0.3mmのスルーホールの孔を1000個作り、スルーホールメッキにより更に15 μ mの電気銅メッキを行った銅張積層板（FR-4、R1705SX、松下電工（株）社製）であった。

【0033】つぎにポリエチレンテレフタレートフィルム面に直径0.4mmの円状の透過部をスルーホールの

ある。

実施例1

次の組成を有するアルカリ現像可能な感光剤組成物溶液を調整した。

位置に合わせてパターンマスク（ストウファー21段ステップタブレットネガ）を密着させ、ステップ感度が9段になるように3kwの超高圧水銀灯を用いて真空下で露光（60mj/cm²）した。この時一方の面はマスクのずれ巾が50 μ m（上記したパターンフィルムの円状透過部とスルーホール開口部（断面円形）との各円周間のずれ巾を、マスクの非透過部と膜スルーホール開口部が重なる側において、円状透過部及びスルーホール開口部の各々の中心を通る直線上において測定した値）となるようにずらして露光し、もう一方の面はずれないように露光した。

【0034】次いで露光された基板に30℃の炭酸ナトリウム1%水溶液をスプレー圧2kg/cm²で50秒噴霧し、未露光部分を溶解除去して硬化樹脂画像を得た。この基板を塩化第二銅エッチング液によりエッチングした。この時の最小必要エッチング時間は60秒でエッチング時間は80秒とした。次に50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液で120秒噴霧してレジストとして用いた硬化樹脂膜を剥離してレリーフ像を形成した。得られたレリーフ像を評価した。結果はまとめて表2に示す。

【0035】但し、スルーホール信頼性はエッチング後、光学顕微鏡によりスルーホールを観察して破れの有無を確認し、（破れのないスルーホール数／観察スルーホール数）×100（%）によりスルーホール信頼性を評価した。

実施例2～4、対照例1～4

実施例1において表1で示す感光剤組成物を使用した以外は同例に従って実験を行った。結果はまとめて表2に示す。

【0036】

【表1】

表1

(感光剤組成物)

組成 \ 例		実施例 (使用量、部)				対照例 (使用量、部)			
		1	2	3	4	1	2	3	4
(c) 成分	P, P-ジメチルアミノ ベンゾフェノン	0.03				0.005	0.03	0.03	0.6
	P, P-ジエチルアミノ ベンゾフェノン		0.04						
	2, 4-ジエチルチオキ サントン			0.1					
	2-クロロチオキサ ントン				0.1				
(d) 成分	N-フェニルグリシン	0.2	0.2	0.2		0.2	0.05	1.5	0.2
	N-フェニル-N- メチルグリシン				0.2				

【0037】

【表2】

表2
(物性評価)

評価項目	実施例				対照例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
感光(60mj/cm ²); ステップダブレットの 段数	9	9	9	10	7	6	12	11
スルーホール内への 埋め込み指数(L)	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4
スルーホール信頼性 (%)	99.5	99.6	99.8	99.7	95.2	92.4	99.9	76.0
感光剤組成物溶液の 安定性 (40℃、3日放置)	粘度の 変化なし	粘度の 変化なし	粘度の 変化なし	粘度の 変化なし	粘度の 変化なし	粘度の 変化なし	ゲル化	粘度の 変化なし

【0038】実施例5

実施例1において感光剤組成物層を銅張り積層板にラミネートする前にウェットロール(水)で処理した以外は同じ実験を行った。スルーホール内への埋め込み指数(L)は0.9、スルーホール信頼性は100%であった。

【0039】実施例6

実施例1において感光剤組成物層を銅張り積層板にラミネートするに際して二段ラミネート法を行った(一段目:120℃、二段目:150℃、プレス圧5kg/cm²、スピード0.5m/分)その結果スルーホール内への埋め込み指数(L)は1.0、スルーホール信頼性は100%であった。

【0040】

【発明の効果】本発明は、特定の組成の感光剤を用いたフォトレジストフィルムを使用することによって、スルーホール部が存在するプリント基板において、該スルーホール内周縁の内側にフォトレジスト樹脂が埋め込まれスルーホールエッジ部保護性を著しく向上させ、例えば位置ずれによりランドの無い部分が生じても小径スルーホール内へのエッチング液の滲み込みを完全に防ぐことが可能となり小径スルーホール型プリント配線板が極めて高い生産性で製造できる。